

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 61148278  
PUBLICATION DATE : 05-07-86

APPLICATION DATE : 22-12-84  
APPLICATION NUMBER : 59271305

APPLICANT : HOECHST GOSEI KK;

INVENTOR : IGARASHI TOSHIFUMI;

INT.CL. : C09J 3/14 C08F220/12 C09J 7/02 //(C08F220/12 , C08F222:06 , C08F212:08  
, C08F226:06 , C08F216:16 )

TITLE : AQUEOUS SUSPENSION OF ADHESIVE MICROSPHERE

ABSTRACT : PURPOSE: To provide the titled adhesive suspension compound of microspheres consisting of an internally crosslinked copolymer obtained by the copolymerization of a methacrylate and maleic anhydride, etc., water, and a suspension stabilizer, having excellent shape retainability of the sphere and readhesivity.

CONSTITUTION: The objective suspension is composed of (A) microspheres having particle diameter of 5~200 $\mu$  and consisting of an internally crosslinked copolymer obtained by the copolymerization of (a) 1~10(wt)% alcohol acrylate and/or 1~5C alcohol methacrylate and/or styrene, (b) 98~90% 2~12C alcohol acrylate and/or 6~12C alcohol methacrylate, (c) 0.1~2.0% maleic anhydride and (d) 0.05~1.0% one or more components selected from tetraallyloxyethane, triallyl cyanurate, and triallyl isocyanurate, (B) water and (C) a suspension stabilizer.

COPYRIGHT: (C)1986,JPO&Japio

⑩ 日本国特許庁 (J P)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A) 昭61-148278

⑬ Int. Cl.	識別記号	庁内整理番号	⑭ 公開 昭和61年(1986)7月5日
C 09 J 3/14		7102-4 J	
C 08 F 220/12		8319-4 J	
C 09 J 7/02	1 0 1	6770-4 J	
// C 08 F 220/12			
222:06		7602-4 J	
212:08		8319-4 J	
226:06		6946-4 J	
216:16)			

審査請求 有 発明の数 1 (全7頁)

⑮ 発明の名称 粘着性微細球水性懸濁液

⑯ 特 願 昭59-271305

⑰ 出 願 昭59(1984)12月22日

⑱ 発 明 者	君 村 亨 美	東京都港区赤坂4丁目10番33号	ヘキスト合成株式会社内
⑲ 発 明 者	下 川 渉	東京都港区赤坂4丁目10番33号	ヘキスト合成株式会社内
⑳ 発 明 者	五十嵐 利文	東京都港区赤坂4丁目10番33号	ヘキスト合成株式会社内
㉑ 出 願 人	ヘキスト合成株式会社	東京都港区赤坂4丁目10番33号	
㉒ 代 理 人	弁理士 朝日奈 宗太		

明 細 書

1 発明の名称

粘着性微細球水性懸濁液

種又は2種以上 0.05 ~ 1.0重量%  
を共重合してえた内部架橋された共重合体か  
らなる粒子径 5 ~ 200ミクロンの微細球と、  
水と、懸濁安定剤からなる粘着性微細球水性  
懸濁液。

2 特許請求の範囲

- 1 (a)炭素数1のアルコールの  
アクリレートおよび/また  
は炭素数1~5のアルコー  
ルのメタクリレートおよび  
/またはスチレン 2 ~ 10 重量%
- (b)炭素数2~12のアルコール  
のアクリレートおよび/ま  
たは炭素数6~12のアルコ  
ールのメタクリレート 98 ~ 99 重量%
- (c)無水マレイン酸 0.1 ~ 2.0重量%
- (d)テトラアルシルオキシエタ  
ン、トリアリルシアヌレ  
ート、トリアリルイソシ  
アヌレートから選んだ1

3 発明の詳細な説明

本発明は粘着性微細球水性懸濁液に関する。  
さらに詳しくは、懸濁液中の微細球粒子の粒  
子径分布の巾が狭く、かつ溶剤によって膨潤し  
にくいという特性をもった粘着性微細球水性懸  
濁液に係るものである。

近年、粘着性樹脂の微細球を紙の表面に並べ  
て接着し、その紙の微細球の並んだ面を他の被  
着面に貼り付け、しかるのち剥離し、再び粘着  
したのち再び剥離するという繰り返し動作を繰返え  
すことのできる事務用品が出遇っている。

これは、粒子径が数ミクロン乃至数百ミクロ  
ンの粘着性樹脂の微細球のもつ特性を利用した  
ものである。

すなわち、球状の粘着性樹脂が紙の表面に恰も餅の吸盤のように並んでいるので、その表面に他の被着面が接触すると、無数の点で接着力が行なわれ両面は接着する。ついで、両面を引き剥がすと、点接着の部分から剥がれるので、粘着性樹脂の微細球がそのまま露出しており、再び被着体に貼着することができるのである。このような繰り返し剥がし貼ることができる紙は、粘着性樹脂の微細球の懸濁液を紙に塗布することによってえられる。

ところが、粘着性樹脂の溶剤溶液や水性エマルジョンを紙に塗布すると、紙の表面に粘着剤のフィルムが形成され、その紙を被着体に貼着すると面接着を起すので、引き剥がしたとき、界面で剥離せず、紙層間剥離を起こし、再び貼着することができなくなる。

また、懸濁液を用いて塗布しても粒径が1000ミクロン(1mm)にもなると、単位面積当りの接点数が少なくなる為接着力が弱くなり、又、貼着部分が部厚くなるので実用的でない。

- 3 -

ンなどの溶媒で置換し、溶剤系の懸濁液として紙に塗布している。その上、溶剤系にすることによって水系より乾燥速度が早い、置換安定性がきわめてよいという効果も併せ得られるという利点がある。

しかし乍ら、従来用いられている樹脂は、親和性の少ない非溶媒を選んで、程度の妙こそあれ、樹脂の膨潤が起こり、粘着性微細球が融着してフィルムを形成する傾向を示すので、他の被着面と面接着が起こり、剥がすと紙層間剥離を起こして再粘着性が劣る欠陥を有している。

本発明者は、溶剤に膨潤しにくくすると共に、適切な粘着性能を付与する目的で粘着性樹脂を内部架橋させることを検討した。

すなわち、重合反応を行なうに關し、2個の重合性官能基をもつ単量体を過量添加して重合することを試みた。

架橋性単量体として、ジビニルベンゼン、ブタンジオールジアクリレート、エチレンジメタクリレート、ダイアセトンアクリルアミドを用

いて、数ミクロン乃至数百ミクロンの平均粒径の微細球が紙の表面にびっしり並んでいることが好ましい。

また、微細球の形はできるだけ真球状である方がよい。ラクビー球のようにつぶれていると、面接着に近くなり、接着力が強くなり紙層間剥離(紙むくり)の原因となる。

また、粒径分布は出来るだけ分布巾が狭い方がよい。それは大きい粒子だけが選択的に接着力に關与するので、接着力が強くなり実用的でないからである。

ところで、従来から知られているこの種の粘着性樹脂の微細球は、アクリル系単量体を油溶性重合開始剤を用いて水中で懸濁重合することにより製造されているが、この粘着性微細球の水性懸濁液は非吸水性の基材に塗布する場合は問題ないが、直接紙に塗布すると水分の為に紙がカールして下って商品価値が著しく低下するので、通常、水性懸濁液の溶媒である水を、トルエン、酢酸エチル、1,1,1-トリクロロエタ

- 4 -

いて重合したが、いずれも反応性が悪いため、均一に架橋せず、従って溶剤に置換したとき部分的に膨潤や溶解が起こり、紙に塗布したときそれが流れてフィルム化し、剥がるところで面接着した。

溶剤膨潤性を最小限度に押さえるために、架橋性単量体の使用量を増やした場合には、粘着性が減少し、粘着性能が不充分となる。

本発明者は、さらに検討を進め、内部架橋性単量体の種類を変えて重合したところ、テトラアリルオキシエタン、トリアリルシアヌレートおよびトリアリルイソシアヌレートがきわめて反応性がよく、アクリル系ポリマーを均一に内部架橋するので、懸濁媒体の水を溶剤に置換しても、膨潤や溶解することのない粒の揃った綺麗な真球状の微細球水性懸濁液を得ることを見出し本発明を完成した。

すなわち本発明は、

(a)炭素数1のアルコールのアクリレートおよび/または炭素数1~5のアルコールのメ

- 5 -

-582-

- 6 -

タクリレートおよび／またはスチレン

2～10 重量%

(b)炭素数2～12のアルコールのアクリレート  
および／または炭素数6～12のアルコール  
のメタクリレート 98～90 重量%

(c)無水マレイン酸 0.1～2.0 重量%

(d)テトラアシルオキシエタン、トリアリルシ  
アヌレート、トリアリルイソシアヌレート  
から選んだ1種または2種以上

0.05～1.0 重量%

を共重合してえた内部架橋された共重合体から  
なる粒子径5～200ミクロンの微細球と、水と、  
懸濁安定剤からなる粘着性微細球水性懸濁液で  
ある。

本発明で使用する(c)項で示された炭素数1の  
アルコールのアクリレートとはメチルアクリレ  
ートであり、このもののホモポリマーのガラス  
転移温度(T<sub>g</sub>)は8℃である。

また、炭素数1～5のアルコールのメタクリ  
レートとしてはメチルメタクリレート、エチル

メタクリレート、プロピルメタクリレート、ブ  
チルメタクリレート、ペンチルメタクリレート  
があり、それぞれのホモポリマーのT<sub>g</sub>は、それ  
ぞれ、105℃、66℃、35℃、21℃、10℃である。

また、スチレンのホモポリマーのT<sub>g</sub>は100℃  
である。

すなわち(a)項で示された単量体は、いずれも  
そのホモポリマーのT<sub>g</sub>が0℃以上100℃付近を  
示すものである。

又、(b)項で示された炭素数2～12のアルコ  
ールのアクリレートおよび／または炭素数6～12  
のアルコールのメタクリレートとはエチルアク  
リレート(T<sub>g</sub>＝22℃)、ブチルアクリレート  
(T<sub>g</sub>＝52℃)、2-エチルヘキシルアクリレート  
(T<sub>g</sub>＝70℃)、ヘキシルメタクリレート(T<sub>g</sub>＝  
5℃)などのごとく、(b)項で示された単量体  
は、いずれもそのホモポリマーのT<sub>g</sub>が0℃未満  
マイナス10度を示すものである。

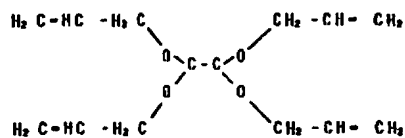
(a)項の単量体2～10重量%と(b)項の単量体98  
～90重量%を使用するのは、えられた樹脂に本

- 7 -

質的に粘着性能を付与する為である。この範囲  
外では粘着性樹脂がえられない。

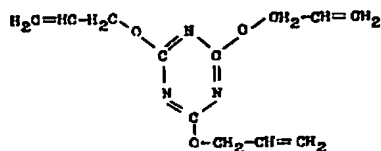
(c)項の無水マレイン酸は0.1～2.0重量%使  
用するのであるが、これは重合反応をスムーズ  
に行ない、安定な懸濁液をうるためである。

(d)項のテトラアシルオキシエタンは



なる構造式で示されるものであり、

トリアリルシアヌレートは

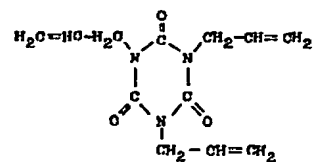


なる構造式で示されるものであり、

トリアリルイソシアヌレートは

- 9 -

- 8 -



なる構造式で示されるものである。

通常の内部架橋剤に較べて、重合性官能基を  
3個乃至4個所有しており、そのために反応性  
がきわめてすぐれているので、均一に内部架橋  
するものと考えられる。

これらはそれぞれ単独で用いてもよく、併用  
してもよい。

その使用量は0.05～1.0重量%が適当であ  
る。

0.05 重量%以下では、内部架橋効果が少な  
いので、耐擦削性が不足し、1.0重量%以上で  
は架橋が進みすぎて粘着性能が低下するので好  
ましくない。

- 10 -

本発明において、粘着性能を損なわない他の単量体、例えばN-メチロールアクリルアミド、アクリロニトリル、エチレン、塩化ビニル、酢酸ビニル、ベオバ（シエル化学製ビニルエステルの商品名）などを10重量%以下の範囲で併用できる。

本発明の粘着性微細球水性懸濁液を製造する方法としては、公知の懸濁重合法が用いられる。例えば一括仕込による重合法、単量体滴下重合法、乳化単量体滴下重合法などである。

組合開始剤としては、過酸化ベンゾイル、アソビスイソプロピロニトリル、tert-ブチルパーベンゾエート、クメンヒドロパーオキシド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-n-プロピルパーオキシジカーボネート、ジ(2-エトキシエチル)パーオキシジカーボネート、tert-ブチルパーオキシネオデカノエート、tert-ブチルパーオキシピバレート、ジ(3,5,5-トリメチルヘキサノイル)パーオキシド、ジラウロイルパーオキシド、ジプロピオニル

パーオキシド、ジアセチルパーオキシドなどのとき油溶性開始剤が用いられる。

懸濁安定剤としては、ポリビニルアルコール、ヒドロキシエチルセルロース、ポリアクリル酸ソーダ、ポリビニルピロリドン、カルボキシメチルセルロース、カルボキシ変性ポリアクリルアミドなどのとき水溶性高分子が用いられる。

また、アニオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤を併用することができる。ことに安定に懸濁液を製造するためには、アニオン性界面活性剤が多い方が好ましい。

微細球の粒子径は、5ミクロン乃至200ミクロンの範囲内のものが適当である。

しかして、微細球の80%が含まれる粒子径分布の中は、平均粒子径が5ミクロン近辺では約10ミクロン、200ミクロン近辺では約30ミクロン程度のものが好ましい。

本発明の粘着性微細球水性懸濁液は、微細球が内部架橋されているので、球状の形体の保持性がきわめて良好であり、粘着剤として用いた

# 11

場合、被接着物との接触が球体の点接触で保たれるので、再粘着性がきわめて良好である。この効果は、水を有機溶媒に置換した場合にも、また水性分散液のまま用いる場合にも有効に奏されている。無論、前述の通り、水を有機溶媒に置換する場合の従来解決できなかった膨潤の問題は完全に解決された。

次に実施例と比較例をあげて本発明を説明する。

## 実施例1

メチルメタクリレート	20	重量部(4.7%)
2-エチルヘキシルアクリレート	400	重量部(94.1%)
テトラアリルオキシエタン	1.0	重量部(0.24%)
無水マレイン酸	4.0	重量部(0.94%)

を共重合してえた内部架橋された共重合体からなる、80%が粒子径80~100ミクロンの微細球と、水と、懸濁安定剤からなる粘着性微細球水性懸濁液。

このものは、次のようにして製造した。

# 13

# 12

(成分)	(重量部)
メチルメタクリレート	20
2-エチルヘキシルアクリレート	400
テトラアリルオキシエタン	1.0
無水マレイン酸	4.0
ポリアクリル酸ソーダ	16
(重合度3000~7000)	
水	600
過酸化ベンゾイル	2.0
ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ	20

以上の成分を用いて重合反応を行ない、80%が粒子径80~100ミクロンの粘着性微細球の水性懸濁液をえた。

## 実施例2

スチレン	12	重量部(2.9%)
ブチルアクリレート	390	重量部(95.6%)
トリアリルイソシアヌレート	1.0	重量部(0.25%)
無水マレイン酸	5	重量部(1.2%)

を共重合してえた内部架橋された共重合体から

# 14

なる、80%が粒子径15~50ミクロンの微細球と、水と、懸濁安定剤からなる粘着性微細球水性懸濁液。

このものは次のようにして製造した。

(成分)	(重量部)
スチレン	12
ブチルアクリレート	390
トリアリルイソシアヌレート	1.0
無水マレイン酸	5
ヒドロキシエチルセルロース	20
水	600
過酸化ベンゾイル	2.0
ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ	20

以上の成分を用いて重合反応を行ない、80%が粒子径15~50ミクロンの粘着性微細球の水性懸濁液をえた。

#### 実施例3

メチルメタクリレート	32	重量部(7.3%)
イソノニルアクリレート	400	"(91.5%)
トリアリルシアヌレート	3.7	"(0.85%)

- 15 -

イソノニルアクリレート 400 " (91.8%)  
 テトラアリルオキシエタン 2 " (0.46%)  
 無水マレイン酸 1.5 " (0.34%)  
 を共重合してえた内部架橋された共重合体からなる、80%が粒子径35~60ミクロンの微細球と、水と、懸濁安定剤からなる粘着性微細球水性懸濁液。

このものは、次のようにして製造した。

(成分)	(重量部)
メチルメタクリレート	32
イソノニルアクリレート	400
テトラアリルオキシエタン	2
無水マレイン酸	1.5
ポリビニルアルコール	15
水	600
過酸化ベンゾイル	2.0
ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ	20

以上の成分を用いて重合反応を行ない、80%が粒子径35~60ミクロンの粘着性微細球の水性懸濁液をえた。

- 17 -

無水マレイン酸 1.5 " (0.34%)  
 を共重合してえた内部架橋された共重合体からなる、80%が粒子径45~70ミクロンの微細球と、水と、懸濁安定剤からなる粘着性微細球水性懸濁液。

このものは、次のようにして製造した。

(成分)	(重量部)
メチルメタクリレート	32
イソノニルアクリレート	400
トリアリルシアヌレート	3.7
無水マレイン酸	1.5
ポリビニルアルコール	15
水	600
過酸化ベンゾイル	2.0
ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ	20

以上の成分を用いて重合反応を行ない、80%が粒子径45~70ミクロンの粘着性微細球の水性懸濁液をえた。

#### 実施例4

メチルメタクリレート	32	重量部(7.3%)
------------	----	-----------

- 16 -

#### 比較例1

実施例1において、テトラアリルオキシエタンを使用せずに共重合してえた共重合体からなる、80%が粒子径80~100ミクロンの粘着性微細球水性懸濁液。

製法は実施例1に準じた。

#### 比較例2

実施例1において、テトラアリルオキシエタンを6.5重量部(全単量体に対して1.5重量%)に代えて共重合してえた内部架橋された共重合体からなる、80%が粒子径80~100ミクロンの微細球の水性懸濁液。

製法は実施例1に準じた。

#### 比較例3

実施例2において、トリアリルイソシアヌレート1.0重量部の代わりに、ジビニルベンゼン2.0重量部を用いて共重合してえた内部架橋された共重合体からなる、80%が粒子径15~50ミクロンの微細球の水性懸濁液。

製法は実施例2に準じた。

- 18 -

## 比較例 4

実施例 3 において、トリアリルシアヌレート  
を 6 重量部（全樹脂体に対して 1.4 重量％）に  
に変えて共重合してえた内部架橋された共重合  
体からなる、80％が粒子径 45～70 ミクロンの微  
細球の水性懸濁液。

製法は実施例 3 に準じた。

## 比較例 5

実施例 4 の製造において、無水マレイン酸を  
使用しなかった以外は、実施例 4 と同様にして  
重合したところ、反応中に産物が多量に生成  
して目的物はえられなかった。

## 比較試験 1

実施例 1～4 および比較例 1～4 でえた水性  
懸濁液をメタノール中に添加して凝集し、洗浄  
したのち塊状樹脂を取り出し、第 1 表に示した  
各種有機溶剤中に再分散させ、濃度約 25％の溶  
剤性懸濁液を調製し、粒子の膨潤度を調べた。

その結果は第 1 表の通りであった。

（試験方法）

— 19 —

新聞紙系字面で接着／剥離を繰返し、接着し  
なくなる迄の回数を求めた。

又、印刷のハガレ（紙むしり現象）もチェッ  
クした。

（以下余白）

## 粒子の膨潤度（変化率）

厚さ 38 ミクロンのポリエステルフィルムに上  
記溶剤性懸濁液を約 30g/㎡塗布し、塗布直後お  
よび常温 30 分後の粒子径変化率を求め、粒子の  
膨潤度とした。

$$\text{変化率} = \frac{\text{塗布直後の粒子径}}{\text{30 分後の粒子径}}$$

但し、粒子径は顕微鏡写真で測定した。

## 比較試験 2

上質紙 (55K) に、下塗り剤として、コーボニ  
ール 4081（日本合成化学工業製のアクリル／酢  
酸ビニル共重合樹脂の 50％メタノール溶液）を  
約 1.5g/㎡塗工して乾燥し、その上に比較試験  
1 で調製した溶剤性懸濁液を固形分で約 7.5g/  
㎡塗布し、40℃×30 分間熱風乾燥して感圧性接  
着シートを作製し、繰返し接着／剥離回数を調  
べた。

その結果は第 1 表の通りであった。

（試験方法）

繰返し接着／剥離回数

— 20 —

— 21 —

第 1 表

	有機溶剤の種類	粒子の膨潤度 (変化率)	接 着 シ ー ト の 性 能	
			繰返し接着／剥離回数	接 着 物 性
実施例 1	酢酸エチル トルエン 1,1,1-トリクロロエタン	2.0 1.8 1.8	> 40 > 40 > 40	
" 2	酢酸エチル トルエン 1,1,1-トリクロロエタン	1.8 1.9 2.0	> 40 > 40 > 40	
" 3	酢酸エチル トルエン 1,1,1-トリクロロエタン	2.0 2.0 2.0	> 40 > 40 > 40	
" 4	酢酸エチル トルエン 1,1,1-トリクロロエタン	2.1 1.9 1.9	> 40 > 40 > 40	
比較例 1	酢酸エチル トルエン 1,1,1-トリクロロエタン	0.7 0.7以下 0.7以下	5 2	紙むしり現象あり " " "
" 2	酢酸エチル トルエン 1,1,1-トリクロロエタン	2.2 2.1 2.1	- - -	接 着 力 小 " " "
" 3	酢酸エチル トルエン 1,1,1-トリクロロエタン	1.1 0.9 0.7以下	8 3 1	紙むしり現象あり " " "
" 4	酢酸エチル トルエン 1,1,1-トリクロロエタン	1.9 2.1 1.7	- - -	接 着 力 小 " " "

- 2 2 -

## 手続補正書 (自発)

昭和60年2月5日

特許庁長官 志賀 学 殿

## 1 事件の表示

昭和59年特許願第271305号



## 2 発明の名称

新着性面糊球水性懸濁液

## 3 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 東京都港区赤坂4丁目10番33号

名 称 ヘキスト化成株式会社

代表者 篠 田 宏 明 力 式 業



## 4 代 理 人 〒 540

住 所 大阪市東区京橋3丁目60番地 北川ビル

氏 名 (6522) 弁理士 朝 日 宗 太

電話 (06) 943-8922 (代)



## 5 補正の対象

(1) 明細書の「発明の詳細な説明」の欄

## 6 補正の内容

(1) 明細書4頁7行の「(紙むくり)」を  
「(紙むしり)」と補正する。

以 上